

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ**

*Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов*

**А.М.МАЗГАРОВ, О.М.КОРНЕТОВА**

**СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

**Учебно-методическое пособие**

**Казань – 2015**

УДК 661.214.232  
ББК 24.23

*Принято на заседании кафедры высоковязких нефтей и  
природных битумов  
Протокол №1 от 28.08.2015*

**Рецензенты:**

доктор технических наук,  
профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

**А.Ф. Кемалов;**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

**Р.А. Кемалов**

**Мазгаров А.М.**

**Сернистые соединения углеводородного сырья** / А.М. Мазгаров,  
О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с.

Учебное пособие включает основные сведения о сернистых соединениях, содержащихся в нефтях, газах и газоконденсатах, приведены примеры индивидуального состава сернистых соединений в углеводородном сырье различных месторождений на территории РФ, а также Казахстана.

Предназначено в качестве учебно-методического пособия для студентов нефтяных и химико-технологических вузов, изучающих «Основы газохимии», а также для инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

© Мазгаров А.М.

Корнетова О.М.

© Казанский университет, 2015

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 4  |
| 1. ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ .....  | 5  |
| 1.1 Элементная сера .....   | 6  |
| 1.2 Сероводород .....   | 6  |
| 1.3 Меркаптаны .....  | 7  |
| 1.4 Сульфиды .....  | 8  |
| 1.5 Полисульфиды.....   | 10 |
| 1.6 Тиофены.....  | 10 |
| 1.7 Карбонилсульфид.....  | 11 |
| 1.8 Сероуглерод.....  | 12 |
| 2. СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЯХ, ГАЗОКОНДЕНСАТАХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ .....  | 13 |
| 3. ПРИМЕРЫ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯХ, ГАЗОКОНДЕНСАТАХ, ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ ..... | 17 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....  | 33 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 35 |

## ВВЕДЕНИЕ

Сернистые соединения являются одной из постоянных составных частей газоконденсатов и нефтей большинства месторождений. Фундаментальное изучение химии сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, началось в Институте нефти АН СССР в 30-е годы прошлого столетия, и продолжилось в послевоенные 50-е годы в Башкирском филиале АН СССР в Уфе под руководством академика Оболенцева Р.Д. Результаты этих исследований опубликованы в 9-ти сборниках, вышедших в свет с 1957 по 1972 годы под названием «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах» [1]. Материалы сборников охватывают широкий спектр проблем, связанных с переработкой сернистых нефтей: от методик анализа сернистых соединений, выделения и использования их до изучения влияния на организм человека. Химии органических соединений серы посвящена монография японского ученого Сигэру Оаэ [2] и академика РАН Воронкова М.Г. [3].

Из сернистых соединений, содержащихся в углеводородном сырье, главную опасность представляют так называемые «активные» сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, сероокись углерода, которые снижают потребительские свойства конечных продуктов, придавая им неприятный запах, коррозионную активность, являются ядами для вторичных нефтехимических процессов. Традиционно сероочистка легкого углеводородного сырья сводится к очистке от сероводорода растворами аминов и от меркаптанов водно-щелочными растворами.

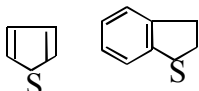
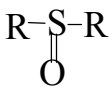
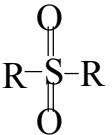
В данном пособии представлены общие сведения о сернистых соединениях, присутствующих в нефти, газе и газоконденсате, основные реакции, присущие им, а также приведены примеры индивидуального состава сернистых соединений в нефтях, газоконденсатах, попутных нефтяных газах и нефтепродуктах различных месторождений.

# 1. ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Насчитывается более 200 различных сернистых соединений, найденных и идентифицированных в нефтях. В нефти сера в основном содержится в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов (тиолы), сульфидов (тиоэфиры) и дисульфидов (дитиоэфиры), циклических соединений и их гомологов (табл. 1).

Таблица 1

## Сернистые соединения сырой нефти

| №  | Химическая формула  | Название                | T <sub>кип.</sub> , °C  | Примечание      |
|----|---|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1  | S <sup>0</sup>  | Элементарная сера       | 134 (T <sub>пл.</sub> ) | Активная сера   |
| 2  | H <sub>2</sub> S  | Сероводород             | – 60,7                  |                 |
| 3  | COS   | Карбонилсульфид         | – 47,5                  |                 |
| 4  | RSH   | Меркаптаны (тиолы)      | 6–500                   |                 |
| 5  | CS <sub>2</sub>   | Сероуглерод             | 46,3                    |                 |
| 6  | R-S-R, Ar-S-R, Ar-S-Ar  | Сульфиды (тиоэфиры)     | 35–600                  | Остаточная сера |
| 7  | R-S-S-R, Ar-S-S-R   | Дисульфиды (дитиоэфиры) | 109–600                 |                 |
| 8  |  | Тиофены                 | 84–600                  |                 |
| 9  |  | Сульфоксиды             |                         |                 |
| 10 |  | Сульфоны                |                         |                 |

Из сернистых соединений наиболее агрессивными являются сероводород, меркаптаны и свободная сера, которые иначе называют «активной серой». Чув-

ствительной качественной пробой на присутствие активных сернистых соединений является испытание воздействия нефтепродуктов на медную пластинку при повышенной температуре [4]. Даже при очень малом содержании в бензине элементарной серы и сероводорода (менее 0,0001 % мас.) медная пластинка, погруженная в этот бензин на 3 часа при 50°C, покрывается черным налетом. Меркаптаны в этих условиях не оказывают заметного влияния на поверхность медной пластинки.

### 1.1 Элементарная сера

Элементарная сера – активный корродирующий агент, и её присутствие в нефтепродуктах (а обнаруживается она, главным образом, в бензиновых дистиллятах) крайне нежелательно. Элементарная сера существует при обычных условиях в виде восьмиатомных кольцевых молекул типа «корона» ( $T_{пл.} = 113^{\circ}\text{C}$ ). При термических процессах элементарная сера реагирует с углеводородами нефти, образуя органические соединения серы. Нагревание серы до 100°C в насыщенном углеводороде приводит к дегидрированию, сопровождающемуся выделением сероводорода. Получающиеся при этом непредельные соединения вступают во взаимодействие с серой, образуя серосодержащие циклические соединения.

### 1.2 Сероводород

Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный и весьма ядовитый газ, уже одна часть которого на 100000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху. Молекула сероводорода имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре  $d(\text{HSH}) = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $L = 92^{\circ}$ . Сероводород легко окисляется в растворе; уже при стоянии на воздухе сероводородная вода постепенно мутнеет вследствие выделения элементарной серы:



Сероводород является, таким образом, сильным восстановителем. В водном растворе он ведет себя как слабая кислота. На этих свойствах сероводорода основаны методы его анализа и выделения из углеводородных газов.

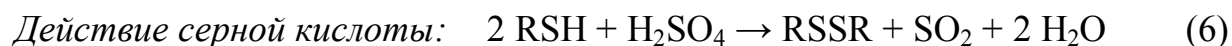
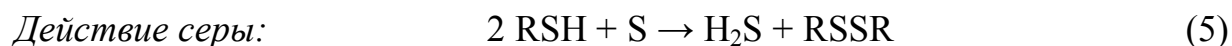
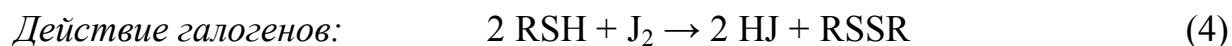
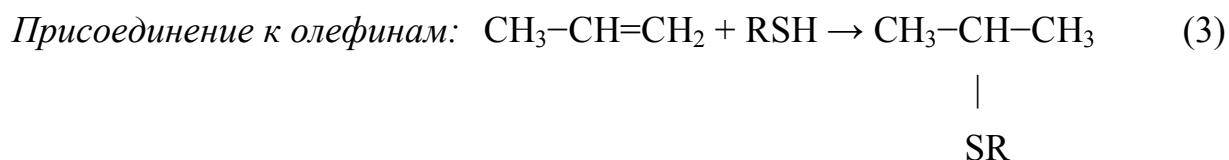
Сероводород обнаруживается как в сырых нефтях, так и в природных газах и газоконденсатах, добываемых, например, на месторождениях, приуроченных к Прикаспийской впадине (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др.).

### 1.3 Меркаптаны

Меркаптаны  $RSH$  в процессах переработки нефти и конденсатов, как и сероводород, вызывают коррозию оборудования, отравляют катализаторы и обладают исключительно сильным специфичным неприятным запахом (запах меркаптанов ощущается уже при их концентрации в воздухе  $10^{-7}$  % мас.). Меркаптаны практически не растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Низкомолекулярные меркаптаны, кроме газообразного метилмеркаптана, при обычных условиях – жидкости, температура кипения которых значительно ниже, чем у соответствующих спиртов. Меркаптаны являются аналогами спиртов или фенолов (их называют также тиоспиртами или тиофенолами), но обладают более сильными кислотными свойствами, чем спирты; и, наоборот, спирты обладают большим сродством к протону. Их основания, сопряженные с кислотой, например, алкоголяты, являются более сильными основаниями по сравнению с тиолятами (меркаптидами).

Меркаптаны имеют строение  $R-SH$ , где  $R$  – углеводородный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной молекулярной массы. Химические свойства меркаптанов определяются наличием подвижного атома водорода тиогруппы ( $-SH$ ), а также двух неподвижных пар электронов у атома серы. Ниже приведены наиболее практически важные реакции меркаптанов:



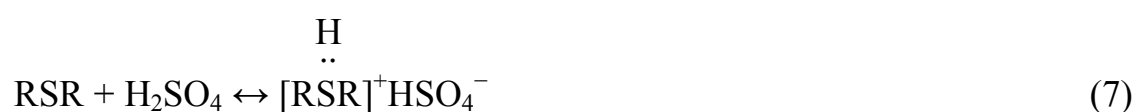


В щелочной среде кислород вызывает постепенное превращение меркаптанов в соответствующие дисульфиды. С солями тяжелых металлов меркаптаны количественно реагируют с образованием меркаптидов. На этом основана методика анализа меркаптанов в жидких углеводородах методом потенциометрического титрования аммиаком серебра.

## 1.4 Сульфиды

Сульфиды  $\text{RSR}$  являются аналогами простых эфиров  $\text{R--O--R}$  и составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80 % от общей серы в этих фракциях). В нефтях, их дистиллятах и конденсатах встречаются алифатические, ароматические, жирноароматические и циклические сульфиды, а также сульфиды смешанного строения, содержащие различные углеводородные радикалы.

Присутствие двух неподеленных электронных пар на атоме серы в сульфидах позволяет им легко образовывать комплексы донорно-акцепторного типа с солями тяжелых металлов, имеющими вакантные орбиты ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ti}$  и др.), а также в отсутствие реакции окисления, с сильными протонными кислотами, например, серной кислотой, с образованием кислых сульфатов сульфониевых солей:





Сульфиды образуют комплексы донорно-акцепторного типа с кислотами Льюиса ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и др.). Донорно-акцепторная связь в таких комплексах подобна обычной химической связи, осуществляемой парой электронов в поле двух ядер. Однако, прочность такой связи невысока по сравнению с обычной химической связью. Для выделения сульфидов из нефтяных дистиллятов в лабораторной практике применяются, в основном, соли серебра и ртути. Для выделения сульфидов в промышленных условиях применяется серная кислота.

При действии сильных окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , гидроперекиси, надкислоты) сульфиды легко превращаются в сульфоксиды и сульфоны:



В последние годы был опубликован ряд работ по окислению сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом в присутствии различных катализаторов [5–8].

При повышенных температурах нефтяные сульфиды распадаются с разрывом связей C–S и образуют сложную смесь, состоящую из углеводородов, меркаптанов, сероводорода и др.

Реакции сульфидов, в которых участвует не атом серы, а углеводородный радикал, зависят от строения углеводородной части молекулы и влияния атома серы.

Сульфиды являются исходным сырьем в производстве красителей, лекарственных и биологически активных веществ, препаратов для декорирования стекла, металла и дерева. Продукты окисления нефтяных сульфидов – сульфоксиды и сульфоны – являются хорошими растворителями, экстрагентами и фло-тоагентами.

## 1.5 Полисульфиды

Полисульфиды  $R-S-(S)_n-S-R$  – это сернистые соединения с двумя, реже с более, чем двумя, связанными между собой атомами серы. В нефтях и нефтепродуктах полисульфиды практически не встречаются. Это объясняется тем, что полисульфиды обладают низкой стабильностью. Так, термический распад тетрасульфидов протекает уже при  $70^{\circ}\text{C}$ , хотя скорость распада при этой температуре незначительна. В изопропилбензоле процесс распада тетрасульфида с образованием сероводорода происходит настолько активно, что вся сера выделяется в виде  $\text{H}_2\text{S}$ .

Таким образом, в нефтях и нефтепродуктах полисульфиды представлены лишь дисульфидами (дитиозефиры). Наиболее устойчивыми к нагреванию являются диалкилдисульфиды. Так, энергия диссоциации связи  $S-S$  в диметилдисульфиде – 73 ккал/моль, в диэтилдисульфиде – 70 ккал/моль. Анализ большого статистического материала показывает, что дисульфиды в нефтях и нефтепродуктах содержатся в очень незначительных количествах, а в ряде нефтей они вообще не обнаружены.

По химическим свойствам дисульфиды близки к моносульфидам, однако они значительно более реакционноспособны. Так, дисульфиды легко и количественно восстанавливаются водородом до меркаптанов, расщепляются нуклеофильными реагентами и т.д. Однако состав и свойства нефтяных дисульфидов изучены недостаточно.

Дисульфиды и полисульфиды находят широкое применение в синтезе присадок к маслам, биологически активных веществ, в процессе вулканизации резины, в качестве сернистых красителей; входят в виде связующих элементов в состав белковых молекул и активных витаминов типа  $\text{B}_1$ .

## 1.6 Тиофены

В нефтяных дистиллятах и конденсатах встречаются следующие гомологи тиофена: алкилтиофены (например, 2-метилтиофен I), арилтиофены (напри-

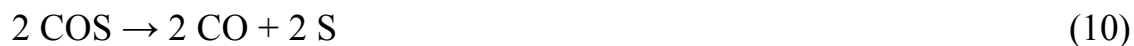
мер, 3,6-диметилбензолтиофен II) и смешанные производные тиофенов (например, 3,6-диметилтетрагидробензтиофен III).

Тиофены малореакционноспособны, как и ароматические углеводороды. Атом серы в кольце инертен. Среди сернистых соединений нефти тиофены обладают самой высокой устойчивостью к каталитическому гидрированию и высокой термостабильностью. Тем не менее, эти соединения вследствие высокой подвижности L-атомов водорода в тиофеновом кольце представляют собой важное сырье для органического синтеза. Тиофен и его гомологи находят применение для получения присадок к топливам и маслам, полимеров, лекарственных веществ, сульфолана. Подавляющее большинство опубликованных работ посвящено открытию и количественному определению тиофена в каменноугольном бензоле и продуктах пиролиза сланцев. Обнаружение и четкая идентификация тиофена и его гомологов в бензинах и особенно в керосинах затруднены незначительным их содержанием в этих фракциях. При использовании методов группового анализа сернистых соединений в нефтепродуктах тиофены обычно попадают в группу так называемой «остаточной серы» или определяются вместе с ароматическими сульфидами. Это объясняется трудностью определения тиофеновых соединений, связанной с большой устойчивостью и «сверхароматическим» характером его кольца.

### 1.7 Карбонилсульфид

Карбонилсульфид (сероокись углерода) COS – очень ядовитый, легко воспламеняющийся газ без цвета и запаха.  $T_{\text{кип.}} = -47,5^{\circ}\text{C}$ . Смесь карбонилсульфида с воздухом взрывоопасна в пределах концентраций COS 11,9–28 % об.

При нагревании до  $300^{\circ}\text{C}$  карбонилсульфид разлагается с выделением окиси углерода и серы:



Влажный газ в щелочной среде очень быстро подвергается гидролизу; при этом образуются сероводород и диоксид углерода:

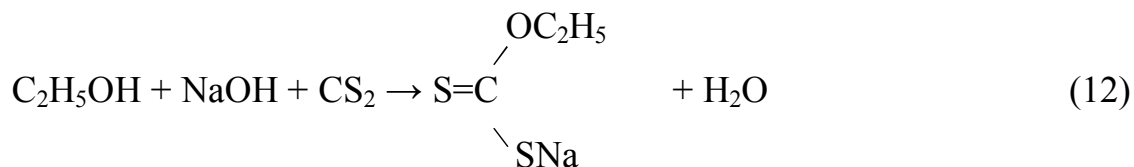


В отсутствие влаги карбонилсульфид устойчив.

Карбонилсульфид при переработке сырья концентрируется в пропановой фракции.

### 1.8 Сероуглерод

Сероуглерод  $\text{CS}_2$  ( $T_{\text{кип.}} = 46,2^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1,263$ ) – бесцветная жидкость со специфическим запахом. Пары сероуглерода ядовиты и очень легко воспламеняются. Сероуглерод является прекрасным растворителем жиров, масел и смол, широко применяется для производства вискозы из целлюлозы. Сероуглерод в присутствии щелочей соединяется со спиртами с образованием ксантогенатов (солей эфиров дитиоугольной кислоты):



## 2. СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЯХ, ГАЗОКОНДЕНСАТАХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Современные требования к качеству подготовки нефтей и газоконденсатов, к их транспортировке и хранению требуют изучения и систематизации данных по составу и содержанию сернистых соединений, присутствующих в них [9]. По содержанию сернистых соединений и их составу нефти сильно различаются. Наименьшее содержание серы отмечено в парафинистой озексуатской нефти (0,1 % мас.) [10]. Нефть месторождения Роуэзл Пойнт (штат Юта, США) содержит максимально известное количество серы 14 % мас. [11]. Более одного атома серы приходится на каждую молекулу соединений, составляющих эту уникальную нефть. Её керосиновая фракция (190–240°C) содержит 11,1 %, легкий газойль (220–350°C) – 13,15 %, асфальт – 15,3 % серы.

В России и во многих странах мира нефти по содержанию серы делятся на три класса:

- класс I – малосернистые, содержащие не более 0,5 % серы;
- класс II – сернистые, содержащие от 0,51 до 2 % серы;
- класс III – высокосернистые, содержащие более 2 % серы.

К малосернистым нефтям относятся нефти, добываемые в Западной Сибири [12]. Высокосернистые нефти в России добываются, в основном, в Татарстане, Башкортостане и Куйбышевской области. Особенно высоко содержание серы (до 3–4 % мас.) в нефтях карбоновых горизонтов – нефть месторождения Ямаши, Радаевская нефть Куйбышевской области.

По содержанию тиолов нефти подразделяются на меркаптановые и безмеркаптановые [13]. К первому типу относятся Долматовская (0,46 % RSH из 3,33 % общей серы), Марковская (0,7 % RSH из 0,96 % общей серы). В больших количествах меркаптаны содержатся в газоконденсатах и нефтях Прикаспийской низменности (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др. месторождения).

Напротив, в нефтях Башкортостана и Татарстана содержание меркаптанов невелико и составляет примерно 10–15 % от общего содержания сернистых соединений.

Доля меркаптанов в сернистых соединениях газоконденсатов гораздо выше, чем в сернистых соединениях нефтей, причем до 70 % меркаптанов составляют наиболее токсичные и коррозионноактивные легкие меркаптаны  $C_1$ – $C_2$  (табл. 2).

Таблица 2

**Содержание сероводорода, общей и меркаптановой серы в различных нефтях и газоконденсатах**

| Наименование сырья                     | Содержание, % мас. |                       |                    |                      |                  |
|--|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|------------------|
|  | $S_{\text{общ.}}$  | $\sum S_{\text{RSH}}$ | в том числе:       |                      | $H_2S$ ,<br>ppmw |
|  |                    |                       | $CH_3SH$ ,<br>ppmw | $C_2H_5SH$ ,<br>ppmw |                  |
| Астраханский конденсат                 | 1,38               | 0,19                  | 10                 | 160                  | 30               |
| Оренбургский конденсат                 | 1,25               | 0,84                  | 15                 | 100                  | 20               |
| Карачаганакский конденсат              | 0,67               | 0,16                  | 22                 | 105                  | 20               |
| Катарский конденсат                    | 0,26               | 0,17                  | 17                 | 313                  | 10               |
| Конденсат Южный Парс (Иран)            | 0,67               | 0,15                  | 150                | 350                  | 20               |
| Конденсат Картер-Крик (США)            | 0,64               | 0,185                 | 100                | 200                  | 10               |
| Тенгизская нефть                       | 0,58               | 0,08                  | 150                | 200                  | 20               |
| Жаназольская нефть                     | 0,47               | 0,18                  | 12                 | 163                  | 20               |
| Нефть м-я Ямаши (Татарстан)            | 3,16               | 0,14                  | 2                  | 68                   | 300              |
| Новолабитская нефть (Ульяновская обл.) | 4,58               | 0,35                  | 25                 | 225                  | 200              |
| Радаевская нефть (Самарская обл.)      | 3,05               | 0,078                 | 10                 | 55                   | 400              |
| Щелкановская нефть (Башкортостан)      | 4,45               | 0,054                 | 6                  | 50                   | 300              |
| Ношовская нефть (Пермская обл.)        | 3,40               | 0,067                 | 8                  | 50                   | 200              |
| Марковская нефть (Иркутская обл.)      | 1,00               | 0,41                  | 35                 | 85                   | 10               |
| Дугласская нефть (Великобритания)      | 0,40               | 0,13                  | 5                  | 50                   | 10               |

Объемы производства и переработки меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов неуклонно возрастают как в России, так и в других странах ми-

ра. В начале 70-х годов прошлого столетия меркаптансодержащие нефти и газоконденсаты добывались только в Прикаспийской низменности (Оренбургский, Астраханский, Карачаганакский конденсаты, Тенгизская и Жанажольская нефти). В 90-х годах география таких месторождений значительно расширилась: началась добыча Марковской нефти в Иркутской области ( $S_{RSH} = 0,4 \text{ \% мас.}$ ), Катарского конденсата ( $S_{RSH} = 0,17 \text{ \% мас.}$ ) на Аравийском полуострове, Дугласской нефти в Ирландском море, газоконденсата Картер-Крик (США). Быстрыми темпами идет освоение газоконденсатного месторождения на Персидском Заливе (Иран).

Также быстро увеличивается добыча и переработка тяжелых карбоновых нефтей, содержащих не только метил- и этилмеркаптаны, но и значительное количество сероводорода, в регионе между Волгой и Уралом (Татарстан, Башкортостан, Самарская, Ульяновская, Оренбургская и Пермская области).

В карбоновых нефтях Татарстана содержание метил- и этилмеркаптанов отвечает требованиям ГОСТ Р 51858-2002, а содержание сероводорода даже после подготовки по схеме двухступенчатой сепарации остается большим и составляет 200–500 ppm.

Наличие сероводорода в товарной нефти в значительной мере зависит от степени предварительной сепарации нефти, а также от метода эксплуатации месторождений. Поэтому в литературе можно встретить противоречивые данные по содержанию сероводорода в нефтях и конденсатах одних и тех же месторождений. Содержание сероводорода представляет собой чрезвычайно важный показатель, который определяет многие факторы, связанные с добычей, транспортом и переработкой газоконденсатов и нефтей. Особенно много сероводорода содержится в некоторых газоконденсатах. Так, в газоконденсате месторождения Ватертон, Пинн-Крик и Окотокс (Канада) содержится от 19 до 33,5 % об. сероводорода, Лак (Франция) – до 15,5 % об., Уртабулак (СНГ) – до 5,5 %, Оренбург (Россия) – до 4,7 %, Астрахань (Россия) – до 22 % об. [14].

При добыче сернистых и высокосернистых нефтей наблюдаются явления, когда сероводород в нефтях появляется после нескольких лет эксплуатации месторождения. Это связано с заводнением нефтяных пластов. В воде, которая закачивается в пласт, содержатся анаэробные бактерии, которые, соприкасаясь с нефтью, в результате биологических процессов переводят серу в сероводород. Такое явление, в частности, имеет место на Ромашкинском месторождении Татарстана.

Основная масса сернистых соединений нефти имеет большую молекулярную массу и высокую температуру кипения. Более половины сернистых соединений в нефтях составляют сульфиды, содержание тиофенов может достигать до 50 %, содержание меркаптанов в общей массе сернистых соединений обычно невелико.

Обнаружена следующая закономерность: меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях. Так, доля меркаптановой серы от общего содержания составляет в Тенгизской нефти 10 %, а во фракции н.к.–62°С – 85 % мас.

Содержание сероводорода в сероводородных нефтях составляет более 0,009 % мас. Основное количество сероводорода удаляется в процессе подготовки нефти при сепарации с попутным газом. При добыче нефтей, содержащих  $H_2S$ , некоторое количество сероводорода может содержаться в пластовых водах. Такие воды опасны и агрессивны, их недопустимо сбрасывать в открытые водоемы. Раствор сероводорода в воде показывает кислую реакцию и на воздухе мутнеет из-за окисления сероводорода до элементной серы.



### 3. ПРИМЕРЫ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯХ, ГАЗОКОНДЕНСАТАХ, ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

#### 3.1 Индивидуальный состав низкомолекулярных меркаптанов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в нефтях и газоконденсатах для наиболее крупных месторождений, расположенных в различных географических зонах

| Наименование меркаптана | Содержание меркаптана, ppmw |                  |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
|                         | Катарский конденсат         | Тенгизская нефть | Дугласская нефть |
| Метилмеркаптан          | 17                          | 182              | 26               |
| Этилмеркаптан           | 313                         | 205              | 51               |
| Изо-пропилмеркаптан     | 247                         | 163              | 36               |
| Трет-бутилмеркаптан     | 11                          | 34               | 27               |
| Н-пропилмеркаптан       | 80                          | 47               | 22               |
| 2-Бутилмеркаптан        | 205                         | 59               | 47               |
| 1-Бутилмеркаптан        | 10                          | 10               | 42               |

#### 3.2 Характеристика нефтей Казахстана

| Показатели   | Тенгизская нефть | Карачаганакский газоконденсат* | Нефть м-я Алибекмола | Нефть Чинаревского м-я |
|--|------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|
| Общая сера, % мас.   | 0,50–0,6         | 1,03                           | 1,33–1,78            | 0,43                   |
| Сероводород, ppmw***   | до 20            | до 20                          | до 20                | до 20                  |
| Общая меркаптановая сера, ppmw                                 | 850              | 2400                           | 2130                 | 210–250                |
| Меркаптаны C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> , ppmw, в том числе: | 400              | 440                            | 300                  | 120                    |
| метилмеркаптан   | 150              | 110                            | 30                   | 20                     |
| этилмеркаптан  | 250              | 330                            | 270                  | 100                    |
| Кислотное число, мг КОН/г                                      | 0,018            | 0,013                          | 0,05                 | 0,09                   |
| Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>                          | 0,785            | 0,824                          | 0,830                | 0,816                  |
| Выход фракций, % мас.  |                  |                                |                      |                        |
| н.к.–350°C   | 77,7             | 77,1**                         |                      |                        |
| 350°C–к.к.   | 22,3             | 22,9**                         |                      |                        |
| Выход фракций, % об.   |                  |                                |                      |                        |
| н.к.–300°C   |                  |                                |                      | 57,0                   |
| 300°C–к.к.   |                  |                                |                      | 43,0                   |

\* Карачаганакский газоконденсат поступает на установку демеркаптанизации с примесью Оренбургских нефтей (до 30 %).

\*\* Выход фракций Карачаганакского газоконденсата после установки демеркаптанизации.

\*\*\* Содержание сероводорода приведено для стабилизированной нефти.

### 3.3 Содержание общей и меркаптановой серы в различных нефтях, конденсатах и их фракциях

#### 1. а). Стабильный Карачаганакский конденсат (неочищенный)

Общая сера, % мас. 1,03

в т.ч.: меркаптановая сера, % мас. 0,24

сероводород, ppmw 20

#### б). Карачаганакский конденсат (очищенный)

| Показатели                        | конденсат | н.к.–62°C | 62–180°C | 180–350°C |
|-----------------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Выход, % мас.                     |           | 5,94      | 33,56    | 37,55     |
| Общая сера, % мас.                | 0,77      | -         | 0,21     | 0,62      |
| в т.ч. меркаптановая сера, % мас. | 0,11      | -         | 0,11     | 0,066     |

#### 2. а). Тенгизская нефть (неочищенная)

| Показатели                        | нефть    | н.к.–62°C | 62–180°C | 180–350°C |
|-----------------------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Выход, % мас.                     |          | 9,5       | 37,1     | 31,1      |
| Общая сера, % мас.                | 0,5–0,55 | 0,16      | 0,12     | 0,49      |
| в т.ч. меркаптановая сера, % мас. | 0,065    | 0,054     | 0,067    | 0,057     |

#### б). Тенгизская нефть (очищенная)

| Показатели                        | нефть    | н.к.–80°C | 80–148°C | 148–347°C |
|-----------------------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Выход, % мас.                     |          | 12,7      | 20,4     | 45,6      |
| Общая сера, % мас.                | 0,5–0,55 | 0,12      | 0,14     | 0,36      |
| в т.ч. меркаптановая сера, % мас. | 0,045    | 0,011     | 0,053    | 0,057     |

#### 3. Астраханский конденсат (неочищенный)

| Показатели                         | конденсат | н.к.–70°C | н.к.–180°C | 180–350°C |
|------------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Выход, % мас.                      |           | 10,68     | 51,35      | 28,47     |
| Общая сера, % мас.                 | 1,11      | 0,34      | 0,32       | 1,20      |
| в т.ч.: меркаптановая сера, % мас. | 0,26      | 0,34      | 0,23       | 0,14      |
| сероводород, ppmw                  | 24        | 53        | 95         | отс.      |

#### 4. Нефть Жанажол + Кенкияк (неочищенная)

Общая сера, % мас. 0,57; 0,96

в т.ч.: меркаптановая сера, % мас. 0,14

сероводород, ppmw 30

#### 5. Жанажольская нефть (неочищенная) [15]

| Показатели                        | нефть | н.к.–62°C | 28–180°C | 180–350°C |
|-----------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| Общая сера, % мас.                | 0,47  | 0,60      | 0,30     | 0,36      |
| в т.ч. меркаптановая сера, % мас. | 0,18  | 0,56      | 0,23     | 0,13      |

### 3.4 Результаты анализа Астраханского газоконденсата (03.03.1998 г., ОАО «ВНИИУС»)

$S_{\text{общ.}}$  – 1,54 % мас. (ГОСТ 19121)

$S_{\text{H}_2\text{S}}$  – 0,0024 % мас. (ГОСТ17323)

$S_{\text{RSH}}$  – 0,26 % мас. (ГОСТ17323)

$\rho$  – 0,7995 г/см<sup>3</sup>

Вязкость – 1,66 мм<sup>2</sup>/с.

Содержание легких углеводородов, % мас.:

$C_3$  – 0,01

изо- $C_4$  – 0,19

н- $C_4$  – 1,18

изо- $C_5$  – 1,61

н- $C_5$  – 2,11

$\Sigma$  изо- $C_6$  – 2,91

н- $C_6$  – 2,99

Индивидуальный состав сернистых соединений Астраханского газоконденсата:

| Наименование компонента                 | Содержание компонента<br>(в расчете на серу), ppmw |
|---|--|
| Сероводород                             | 48   |
| Метилмеркаптан                          | 592  |
| Этилмеркаптан                           | 196  |
| Диметилсульфид                          | отс.   |
| Изопропилмеркаптан                      | 118  |
| Третбутилмеркаптан                      | 20   |
| Пропилмеркаптан                         | 31   |
| Метилэтилсульфид                        | 5  |
| Вторбутилмеркаптан                      | 64   |
| Изобутилмеркаптан                       | 9  |
| Метилизопропилсульфид                   | отс.   |
| 2-Метилбутилмеркаптан-2                 | 15,5   |
| Диэтилсульфид                           | отс.   |
| Бутилмеркаптан                          | 12,5   |
| 2,2-Диметилпропилмеркаптан-1            | 9,1  |
| Амилмеркаптан-3 + Метилтретбутилсульфид | 44,5   |

### 3.5 Индивидуальный состав сернистых соединений в стабильном Карачаганакском конденсате (10.01.1999 г.)

| Наименование компонента                   | Содержание компонента<br>(в расчете на серу), ppmw |
|---|--|
| Сероводород                               | 20   |
| Метилмеркаптан                            | 103,7  |
| Этилмеркаптан                             | 326,9  |
| Изопропилмеркаптан                        | 270,7  |
| Диметилсульфид                            | 38,1   |
| Третбутилмеркаптан                        | 30,7   |
| Пропилмеркаптан                           | 75,5   |
| Метилэтилсульфид                          | 65,8   |
| Вторбутилмеркаптан                        | 168,4  |
| Метилизопропилсульфид + Изобутилмеркаптан | 40,1   |
| Третаилмеркаптан                          | 20,1   |
| Диэтилсульфид                             | 33,4   |
| Бутилмеркаптан                            | 23,6   |
| Метилпропилсульфид                        | 14,7   |
| 2,2-Диметилпропилмеркаптан                | 6,0  |
| Амилмеркаптан-3 + Метилбутилсульфид       | 75,6   |

### 3.6 Компонентный состав ШФЛУ ООО «Пермнефтегазпереработка» (2000г.)

| Наименование компонента                  | Содержание компонента, % мас. |
|--|-------------------------------|
| Метан                                    | 0,1                           |
| Этан                                     | 1,8                           |
| Пропан                                   | 24,3                          |
| Пропилен                                 | 1,4                           |
| Изобутан                                 | 16,5                          |
| Н-бутан                                  | 37,0                          |
| Бутилены                                 | 1,9                           |
| Изопентан                                | 7,9                           |
| Н-пентан                                 | 4,9                           |
| Сумма углеводородов C <sub>6</sub> +выше | 4,2                           |
| Сероводород                              | 0,01                          |
| Диоксид углерода                         | 0,01                          |
| Меркаптановая сера                       | 0,15                          |

Плотность ШФЛУ при 20°C – 560 кг/м<sup>3</sup>.

### 3.7 Компонентный состав ШФЛУ ООО «Оренбурггазпром» (2000 г.)

| Наименование компонента                  | Содержание компонента, % мас. |       |
|--|-------------------------------|-------|
|  | min                           | max   |
| Метан                                    | 0,13                          | 0,26  |
| Этан                                     | 1,04                          | 1,77  |
| Пропан                                   | 43,47                         | 48,03 |
| Изобутан                                 | 15,09                         | 15,56 |
| Н-бутан                                  | 26,99                         | 29,95 |
| Изопентан                                | 3,34                          | 5,1   |
| Н-пентан                                 | 2,62                          | 3,88  |
| Сумма углеводородов C <sub>6</sub> +выше | 0,91                          | 2,15  |
| Вода                                     | Отс.                          | Отс.  |
| Сероводород                              | 0,009                         | 0,02  |
| Меркапановая сера                        | 0,087                         | 0,9   |

Давление, ати 13–17

Температура, °С 45

Плотность при 20°С, кг/м<sup>3</sup> 530–540

Согласно письму № 3-8035 от 13.07.2000 г. из ООО «Оренбурггазпром» фактическое содержание сероводорода в ШФЛУ за 1999 год составило:

У-09 – 0,002 % мас.

У-90 – 0,0028 % мас.

### 3.8 Индивидуальный состав сернистых соединений в нефтях Жанажол и Кенкияк (27.04.2001 г., ОАО «ВНИИУС»)

| Наименование компонента                        | Жанажол,<br>S, ppmw | Кенкияк,<br>S, ppmw |
|--|---------------------|---------------------|
| Сероводород                                    | 60                  | Отс.                |
| Метилмеркаптан                                 | 49                  | 3                   |
| Этилмеркаптан                                  | 249                 | 10                  |
| Диметилсульфид                                 | 22                  | 3                   |
| Изопропилмеркаптан                             | 125                 | 10                  |
| Третбутилмеркаптан                             | 19                  | 3                   |
| Пропилмеркаптан                                | 46                  | 4                   |
| Метилэтилсульфид                               | 43                  | 5                   |
| Вторбутилмеркаптан                             | 104                 | 9                   |
| Метилизопропилсульфид + Метилбутилмеркаптан    | 24                  | -                   |
| Третаилмеркаптан                               | 13                  | -                   |
| Диэтилсульфид                                  | 27                  | -                   |
| Бутилмеркаптан                                 | 12                  | -                   |
| Метилпропилсульфид                             | 5                   | -                   |
| 2,2-Диметилпропилмеркаптан                     | 6                   | -                   |
| Амилмеркаптан-3 + Метилтретбутилсульфид        | 7                   | 7                   |
| ΣS <sub>RSR</sub> (потенциометрический анализ) | 1450                | 290                 |

### 3.9 Компонентный состав непредельной газовой «головки» ОАО «Куйбышевский НПЗ» ГФУ (апрель 2001 г.)

Непредельная газовая «головка» получена при стабилизации жирного газа каталитического крекинга.

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |
|-------------------------|-------------------------------|
| Метан                   | следы                         |
| Этен                    | 0,002                         |
| Этан                    | 0,36                          |
| Пропен                  | 32,0                          |
| Пропан                  | 11,7                          |
| Изобутен                | 9,71                          |
| Бутен-1                 | 8,2                           |
| Третбутен-2             | 10,17                         |
| Цисбутен-2              | 7,06                          |
| Изобутан                | 15,19                         |
| Н-бутан                 | 5,12                          |
| Изопентен               | 0,18                          |
| Изопентан               | 0,36                          |
| Сероводород             | 0,002                         |
| Меркапановая сера       | 0,1                           |

Давление, МПа            0,8  
Температура, °С        40,0  
Плотность, кг/м<sup>3</sup>        562

### 3.10 Состав пропан-бутановой фракции Астраханского ГПЗ (май 2001 г.)

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |
|-------------------------|-------------------------------|
| Метан                   | 0,0614                        |
| Этан                    | 1,375                         |
| Пропан                  | 57,69                         |
| Изобутан                | 13,53                         |
| Н-бутан                 | 25,40                         |
| Изопентан               | 0,8097                        |
| Н-пентан                | 0,1906                        |
| Изогексан               | 0,0001                        |
| Вода                    | Отс.                          |
| Сероводород             | 0,0003                        |
| Меркапановая сера       | 0,56                          |
| в т.ч.: метилмеркапан   | 0,341                         |
| этилмеркапан            | 0,219                         |

Давление, МПа            2,0  
Температура, °С        40,0  
Плотность, кг/м<sup>3</sup>        503,6

### 3.11 Содержание сернистых соединений (в расчете на серу) в нефти месторождения Алибекмола (24.11.2001 г.)

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Сероводород        | 50 ppmw    |
| Метилмеркаптан     | 22 ppmw    |
| Этилмеркаптан      | 125 ppmw   |
| Меркаптановая сера | 2450 ppmw  |
| Общая сера         | 1,4 % мас. |

### 3.12 Содержание сернистых соединений в Жанажольской нефти и её фракциях (12.03.2002 г.).

| Наименование компонента                      | Содержание компонента (в расчете на серу), ppmw |               |              |               |               |               |
|--|---|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
|  | Нефть   | Фракции нефти |              |               |               |               |
|  |   | н.к.–<br>62°C | 62–<br>150°C | 150–<br>180°C | 180–<br>230°C | 230–<br>350°C |
| Хроматографический анализ                    |   |               |              |               |               |               |
| Сероуглерод                                  | -   | -             | -            | 30            | -             | -             |
| Сероводород                                  | -   | -             | -            | 18            | -             | -             |
| Карбонилсульфид                              | -   | -             | -            | 15            | -             | -             |
| Метилмеркаптан                               | 59  | 154           | 31           | 36            | -             | -             |
| Этилмеркаптан                                | 276   | 1311          | 184          | 104           | -             | -             |
| Диметилсульфид                               | 34  | 185           | 16           | 10            | -             | -             |
| Изопропилмеркаптан                           | 207   | 1168          | 133          | 40            | -             | -             |
| Третбутилмеркаптан                           | 33  | 158           | 31           | -             | -             | -             |
| Пропилмеркаптан                              | 70  | 300           | 97           | 37            | -             | -             |
| Метилэтилсульфид                             | 74  | 353           | 85           | 14            | -             | -             |
| Вторбутилмеркаптан                           | 153   | 444           | 286          | 33            | -             | -             |
| Изобутилмеркаптан                            | 36  | 17            | 21           | -             | -             | -             |
| Метилизопропилсульфид                        |   | 109           | 61           | 28            | -             | -             |
| Третаилмеркаптан                             | 25  | 39            | 50           | -             | -             | -             |
| Диэтилсульфид                                | 44  | 95            | 88           | -             | -             | -             |
| Бутилмеркаптан                               | 29  | 41.5          | 57           | -             | -             | -             |
| Метилпропилсульфид                           | 18  | 35            | 37           | -             | -             | -             |
| 2,2-Диметилпропилмеркаптан                   | 15  | -             | 26           |               | -             | -             |
| Амилмеркаптан-3 + Мети-<br>лтретбутилсульфид | 91  | 49            | 219          | 36            | -             | -             |
| Диметилдисульфид                             | 28  | -             | 60           | 35            | -             | -             |
| Метилэтилдисульфид                           | 27  | -             | 54           | 28            | -             | -             |
| Диэтилдисульфид                              | 32  | -             | 32           | 46            | -             | -             |
| Потенциометрический анализ (ГОСТ 17323-71)   |   |               |              |               |               |               |
| Сероводород, % мас.                          | -   | 0,0005        | 0,0002       | 0,0002        | <0,0002       |               |
| Меркаптановая сера, % мас.                   | 0,12  | 0,29          | 0,12         | 0,075         | 0,035         | 0,040         |

Содержание общей серы в Жанажольской нефти – 0,62 % мас.

Содержание меркаптановой серы во фракции выше 350°C – 0,025 % мас.

### 3.13 Индивидуальный состав сернистых соединений в неочищенной нефти Алибекмола в расчете на серу (14.08.2002 г.)

| Наименование компонента                   | Содержание компонента<br>(в расчете на серу), ppmw |
|---|--|
| Сероводород                               | 197  |
| Метилмеркаптан                            | 18   |
| Этилмеркаптан                             | 133  |
| Диметилсульфид                            | 1  |
| Изопропилмеркаптан                        | 137  |
| Третбутилмеркаптан                        | 11   |
| Пропилмеркаптан                           | 42   |
| Метилэтилсульфид                          | 12   |
| Вторбутилмеркаптан                        | 96   |
| Метилизопропилсульфид                     | 3  |
| Третабилмеркаптан                         | 6  |
| Диэтилсульфид                             | 5  |
| Бутилмеркаптан                            | 10   |
| 2,2-Диметилпропилмеркаптан-1              | 8  |
| Амилмеркаптан-3 + Метилтретбутилмеркаптан | 38   |

### 3.14 Индивидуальный состав сернистых соединений в нефти НГДУ «КО-МИ Арктик нефть» (г. Усинск)

| Наименование компонентов | Содержание компонента (в расчете на серу), ppmw |                      |
|--------------------------|---|----------------------|
|                          | Проба от 17.02.03 г.                            | Проба от 18.02.03 г. |
| Сероводород              | 93,0  | 93,0                 |
| Метилмеркаптан           | 2,0   | 2,0                  |
| Этилмеркаптан            | 6,5   | 6,0                  |
| Изопропилмеркаптан       | 3,0   | 3,0                  |
| Пропилмеркаптан          | 1,0   | 1,0                  |
| Вторбутилмеркаптан       | 4,0   | 3,0                  |

Общая сера – 0,16 % мас.



### 3.15 Содержание сероводорода, меркаптановой и общей серы в нефтях Татарстана (12.03.2003 г.)

| № | Название нефти, место отбора                            | S <sub>H2S</sub> ,<br>ppmw | S <sub>RSH</sub> ,<br>% мас. | S <sub>общ.</sub> ,<br>% мас. |
|---|---|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Готовая нефть ДНС-30 «Татех»                            | 165                        | 0,160                        | 3,39                          |
| 2 | Нефть ДНС-30 до печи «Татех»                            | 190                        | 0,178                        | -                             |
| 3 | Готовая нефть Акташский НПЗ                             | 255                        | 0,127                        | 3,44                          |
| 4 | Готовая нефть после Е-5/1,2, Кичуйское м-е «Елховнефть» | 340                        | 0,173                        | -                             |
| 5 | Нефть после ЭД-3, Кичуйское м-е «Елховнефть»            | 300                        | 0,170                        | 2,88                          |
| 6 | Нефть с УПВСН НГДУ «Джалиль», Дусюмово                  | 225                        | 0,139                        | 3,30                          |
| 7 | Нефть на выходе ЭД НГДУ «Джалиль», Дусюмово             | 170                        | 0,150                        | -                             |
| 8 | Нефть прием на буфер отстоя, Сулеево                    | 230                        | 0,185                        | 2,93                          |
| 9 | Нефть выход буфера отстоя, Сулеево                      | 178                        | 0,156                        | 3,06                          |

### 3.16 Индивидуальный состав сернистых соединений в нефтях Татарстана (в расчете на серу, ppmw, 12.03.2003 г.)

| Наименование компонента | Готовая нефть ДНС-30<br>«Татех» | Готовая нефть<br>Кичуйская |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Сероводород             | 343                             | 581                        |
| Метилмеркаптан          | 13                              | 11                         |
| Этилмеркаптан           | 10                              | 12                         |
| Диметилсульфид          | 9                               | -                          |
| Изопропилмеркаптан      | 15                              | 21                         |
| Вторбутилмеркаптан      | 12                              | 20                         |

### 3.17 Предельные сжиженные углеводородные газы ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (март 2003 г.)

Содержание (в расчете на серу):

- H<sub>2</sub>S, % мас. 0,001
- RSH, % мас. 0,05

### 3.18 Индивидуальный состав сернистых соединений в пропан-бутановой фракции Оренбургского ГПЗ (16.10.2003 г.)

| Наименование компонента | Содержание компонента (в расчете на серу), ppmw |
|-------------------------|---|
| Сероокись углерода      | 3   |
| Сероводород             | 19  |
| Метилмеркаптан          | 4356  |
| Этилмеркаптан           | 774   |
| Диметилсульфид          | 55  |
| Диметилдисульфид        | 50  |
| Метилэтилдисульфид      | 15  |

### 3.19 Содержание общей серы, суммы легких меркаптанов, серы меркаптановой и сероводорода в Якутской нефти, доставленной НПО «Нефтехим» (06.04.2005 г.)

| $S_{\text{общ.}}$ ,<br>% мас. | $S_{C_1-C_4SH}$ ,<br>% мас. | $S_{RSH}$ ,<br>% мас. | $H_2S$ ,<br>% мас. |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|
| 0,47                          | 0,0020                      | 0,0180                | отс.               |

Индивидуальный состав сернистых соединений Якутской нефти:

| Наименование компонента | Содержание компонента (в расчете на серу), ppmw |
|-------------------------|---|
| Сероводород             | 0   |
| Метилмеркаптан          | 0   |
| Этилмеркаптан           | 3   |
| Диметилсульфид          | 2   |
| Изопропилмеркаптан      | 8   |
| Третбутилмеркаптан      | 1   |
| Пропилмеркаптан         | 4   |
| Метилэтилсульфид        | 0   |
| Вторбутилмеркаптан      | 2   |
| Диэтилсульфид           | 0   |
| Бутилмеркаптан          | 4   |

Плотность нефти – 841,0 кг/м<sup>3</sup>

Кислотное число – 0,10 мг КОН/г

По данным анализа летних и зимних проб Якутской нефти, выполненных специалистами ОАО «ВНИИУС»:

- сероводород во всех анализируемых пробах нефти отсутствует;
- содержание метил- и этилмеркаптанов составляет 2–3 ppm в расчете на серу или 4–6 ppm в расчете на компонент.

Таким образом, содержание сероводорода и легких меркаптанов в Якутской нефти значительно ниже соответствующих значений для 1 вида нефти.

Содержание легких сернистых соединений в Якутской нефти аналогично содержанию этих соединений в очищенной Тенгизской нефти.

Результаты фотоколориметрического метода определения сероводорода и легких меркаптанов над резервуарами с очищенной Тенгизской нефтью приведены ниже:

- сероводород 0,009–0,018 мг/м<sup>3</sup> или 0,006–0,03 ПДК рабочей зоны;
- метил-, этилмеркаптан 0,005–0,35 мг/м<sup>3</sup> или 0,005–0,31 ПДК рабочей зоны.

### 3.20 Состав сернистых соединений фракции н.к.–70°C, Завод Бензинов «ТАИФ-НК» (12.04.2006 г.)

| Наименование компонентов                   | Содержание компонента (в расчете на серу), ppm        |
|--|---|
| Хроматографический анализ                  |   |
| Сероуглерод                                | Отс.  |
| Сероводород                                | Отс.  |
| Метилмеркаптан                             | 36  |
| Этилмеркаптан                              | 268   |
| Изопропилмеркаптан                         | 29  |
| Третбутилмеркаптан                         | 2   |
| Пропилмеркаптан                            | 40  |
| Вторбутилмеркаптан                         | 12  |
| Бутилмеркаптан                             | 6   |
| Амилмеркаптан                              | 5   |
| Гексилмеркаптан                            | 4   |
| Диметилсульфид                             | 11  |
| Метилэтилсульфид                           | 8   |
| Тиофен                                     | 117   |
| 2-Метилтиофен                              | 47  |
| 3-Метилтиофен                              | 53  |
| Потенциометрический анализ (ГОСТ 17323-71) |   |
| Меркаптановая сера, ppmw                   | <b>408</b>  |
|  | после экстракции катализаторным комплексом – <b>5</b> |

$$\sum S_{RSH} = 408 \text{ ppm}$$

$\sum S_{\text{общ}} = 644 \text{ ppm}$ , в том числе 244 ppm неизвлекаемых соединений (тиофены + сульфиды)

После экстракции катализаторным комплексом:

$$\sum S_{RSH} = 5 \text{ ppm} \text{ (третбутилмеркаптан + третмеркаптаны } C_{6+B})$$

$\sum S_{\text{общ}} = 250 \text{ ppm}$  (тиофены + диметилсульфид + метилэтилсульфид + третмеркаптаны  $C_{4+B}$ )

**3.21 Содержание сернистых соединений в стабильном бензине и фракции н.к.–70°C (Завод Бензинов ТАИФ-НК, 12.04.2006 г.)**

| Наименование компонента                    | Содержание компонента (в пересчете на серу), ppmw  |  |
|--|--|--|
|  | Стабильный бензин из куба К-303  | Фракция НК-70°C  |
| Хроматографический анализ                  |  |  |
| Сероуглерод                                | Отс.   | Отс.   |
| Сероводород                                | 1,2  | Отс.   |
| Метилмеркаптан                             | 13   | 36   |
| Этилмеркаптан                              | 68   | 268  |
| Изопропилмеркаптан                         | 9  | 29   |
| Третбутилмеркаптан                         | 1  | 2  |
| Пропилмеркаптан                            | 16   | 35   |
| Вторбутилмеркаптан                         | 10   | 12   |
| Бутилмеркаптан                             | 4  | 6  |
| Амилмеркаптан                              | 4  | 5  |
| Гексилмеркаптан                            |  | 4  |
| Диметилсульфид                             | 5  | 11   |
| Метилэтилсульфид                           | 3  | 8  |
| Дибутилсульфид                             | 17   |  |
| Тиофен                                     |  |  |
| 2-Метилтиофен                              |  |  |
| 3-Метилтиофен                              |  |  |
| Дисульфид                                  |  |  |
| Неидентифицированные соединения            |  |  |
| Потенциометрический анализ (ГОСТ 17323-71) |  |  |
| Меркаптановая сера, ppmw                   | <b>350</b><br>после 1-ой экстракции 10 % NaOH (1:1) – <b>22</b><br>после 2-ой экстракции 10 % NaOH (1:1) – <b>12</b> | <b>298</b><br>после 1-ой экстракции 10 % NaOH (1:1) – <b>6</b> |

Содержание общей серы в стабильном бензине – 0,261 % мас.

Содержание общей серы в стабильном бензине после 2-ой экстракции 10 % NaOH (1:1) – 0,222 % мас.

Содержание общей серы во фракции НК-70°C – 0,043 % мас.

**3.22 Компонентный состав нефти, отобранной на ДНС-6а  
ОАО «Шешмаойл» (05.06.2008 г.)**

| №<br>п/п                                   | Наименование компонента, единица измерения            | Содержание компонента |
|--|---|-----------------------|
| Потенциометрический анализ (ГОСТ 17323-71) |   |                       |
| 1  | S <sub>RSH</sub> , ppmw                               | 700                   |
| 2  | S <sub>H2S</sub> , ppmw                               | 350                   |
| Хроматографический анализ                  |   |                       |
| 1  | Сероводород, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>           | 349                   |
| 2  | Метилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>        | 3                     |
| 3  | Этилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>         | 4                     |
| 4  | Изопропилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>    | 8                     |
| 5  | Пропилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>       | 2                     |
| 6  | Третбутилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>    | 3                     |
| 7  | Вторбутилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>    | 9                     |
| 8  | Третамилмеркаптан, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>     | 3                     |
| 9  | Амилмеркаптан-3, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>       | 7                     |
| 10   | Амилмеркаптан-2, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>       | 3                     |
| 11   | Метилэтилсульфид, мас. доля, S млн <sup>-1</sup>      | 2                     |
| 12   | Метилизопропилсульфид, мас. доля, S млн <sup>-1</sup> | 3                     |
| 13   | C <sub>1</sub> , мас. доля, %                         | 0,002                 |
| 14   | C <sub>2</sub> , мас. доля, %                         | 0,09                  |
| 15   | C <sub>3</sub> , мас. доля, %                         | 0,55                  |
| 16   | и-C <sub>4</sub> , мас. доля, %                       | 0,29                  |
| 17   | н-C <sub>4</sub> , мас. доля, %                       | 0,84                  |
| 18   | и-C <sub>5</sub> , мас. доля, %                       | 0,65                  |
| 19   | н-C <sub>5</sub> , мас. доля, %                       | 0,72                  |
| 20   | и-C <sub>6</sub> , мас. доля, %                       | 1,01                  |
| 21   | н-C <sub>6</sub> , мас. доля, %                       | 0,5                   |

**3.23 Компонентный состав попутного нефтяного газа (ПНГ)  
ППН м/я «Алибек Южный», АО «Каспий Нефть ТМЕ» (11.09.2008 г.)**

| Наименование компонента                    | Содержание компонента, мас. доля, % |                |
|--|-------------------------------------|----------------|
|  | ФВД (V-200)*                        | ФНД (Т-300)**  |
| Хроматографический анализ                  |                                     |                |
| Азот                                       | 2,16                                | 0,30           |
| Диоксид углерода                           | 1,28                                | 1,34           |
| Сероводород                                | 0,91                                | 1,18           |
| Метан                                      | 63,16                               | 31,36          |
| Этан                                       | 11,45                               | 14,55          |
| Пропан                                     | 9,07                                | 17,51          |
| Изобутан                                   | 2,20                                | 5,14           |
| <i>n</i> -Бутан                            | 4,09                                | 10,30          |
| Изопентаны                                 | 1,76                                | 5,12           |
| <i>n</i> -Пентан                           | 1,26                                | 3,89           |
| Циклопентан                                | 0,07                                | 0,22           |
| Изомеры C <sub>6</sub>                     | 0,81                                | 2,66           |
| Нафтенy C <sub>6</sub>                     | 0,30                                | 1,02           |
| <i>n</i> -Гексан                           | 0,41                                | 1,42           |
| Бензол                                     | 0,12                                | 0,44           |
| Изомеры C <sub>7</sub>                     | 0,20                                | 0,70           |
| Нафтенy C <sub>7</sub>                     | 0,24                                | 0,86           |
| <i>n</i> -Гептан                           | 0,11                                | 0,41           |
| Толуол                                     | 0,07                                | 0,30           |
| Изомеры C <sub>8</sub>                     | 0,06                                | 0,24           |
| Нафтенy C <sub>8</sub>                     | 0,09                                | 0,34           |
| <i>n</i> -Октан                            | 0,02                                | 0,11           |
| Ароматические УВ C <sub>8</sub>            | 0,02                                | 0,12           |
| Σ УВ C <sub>9</sub> +выше                  | 0,04                                | 0,30           |
| Метилмеркаптан                             | 0,051                               | 0,043          |
| Этилмеркаптан                              | 0,025                               | 0,057          |
| Изопропилмеркаптан                         | 0,014                               | 0,044          |
| Пропилмеркаптан                            | 0,002                               | 0,007          |
| Вторбутилмеркаптан                         | 0,003                               | 0,013          |
| Диметилсульфид                             | 0,001                               | 0,0008         |
| Метилэтилсульфид                           | -                                   | 0,0007         |
| Метилизопропилсульфид                      | -                                   | 0,0006         |
| <b>Σ</b>                                   | <b>100,006</b>                      | <b>99,9961</b> |
| Потенциометрический анализ (ГОСТ 17323-71) |                                     |                |
| Сероводород                                | 0,94                                | 1,02           |
| Сера меркаптановая                         | 0,08                                | 0,1            |

\* точка отбора проб – выход на факел высокого давления (ФВД)

\*\* точка отбора проб – выход на факел низкого давления (ФНД)

### 3.24 ПНГ ЗАО «ОХТИН-ОЙЛ» 2007 г.

Производительность установки по сырью – 6500 нм<sup>3</sup>/сутки.

Давление газа 0,10–0,18 МПа.

Температура от +10 до +25°С.

Содержание сероводорода и углекислого газа:

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |
|-------------------------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> S        | 2,53                          |
| CO <sub>2</sub>         | 6,80                          |

### 3.25 ПНГ ЗАО «САНЕКО» 2008 г.

Производительность установки по сырью – 2500 м<sup>3</sup>/ч.

Плотность нефтяного газа – 1,24 кг/м<sup>3</sup>.

Содержание сероводорода и углекислого газа:

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |
|-------------------------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> S        | 3,29                          |
| CO <sub>2</sub>         | 1,84                          |

Содержание сероводорода в очищенном газе должно быть не более 0,05 %.

### 3.26 ПНГ ОАО «БЕЛКАМНЕФТЬ» 2008 г.

Содержание сероводорода и углекислого газа:

| Наименование компонента | Содержание компонента |        |
|-------------------------|-----------------------|--------|
|                         | % об.                 | % мас. |
| H <sub>2</sub> S        | 0,80                  | 0,98   |
| CO <sub>2</sub>         | 0,10                  | 0,15   |

Содержание сероводорода в очищенном газе по ГОСТ 5542-87 должно быть не более 0,02 г/м<sup>3</sup> (0,0016 % мас.).

### 3.27 ПНГ ЗАО «ТРОИЦКНЕФТЬ» 2008 г.

Попутный нефтяной газ характеризуется следующими показателями.

| Показатель, единица измерения                        | Значение показателя |
|--|---------------------|
| Содержание сероводорода, % мас.                      | 3,5                 |
| Содержание CO <sub>2</sub> , % мас.                  | 6,0                 |
| Температура, °С                                      | 5–20                |
| Давление, МПа  | 0,02                |
| Плотность при нормальных условиях, кг/м <sup>3</sup> | 1,177               |
| Расход ПНГ, нм <sup>3</sup> /сутки                   | 9000                |

Продуктом установки является очищенный от сероводорода попутный нефтяной газ. Содержание сероводорода в очищенном ПНГ составляет не более 0,1 % мас.

### 3.28 ПНГ ООО «ИМС Индастриз» 2009 г.

Производительность установки по сырью при непрерывной работе на площадке №1 – 284,25 м<sup>3</sup>/ч.

Плотность попутного нефтяного газа – 1,272 г/дм<sup>3</sup>.

Давление ПНГ – 0,7 кг/см<sup>2</sup>.

Производительность установки по сырью на площадке №2 – 493,15 м<sup>3</sup>/ч.

Плотность попутного нефтяного газа – 1,255 г/дм<sup>3</sup>.

Давление ПНГ – 0,5 кг/см<sup>2</sup>.

Содержание сероводорода и углекислого газа:

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |             |
|-------------------------|-------------------------------|-------------|
|                         | Площадка №1                   | Площадка №2 |
| H <sub>2</sub> S        | 3,69                          | 2,33        |
| CO <sub>2</sub>         | 2,07                          | 2,60        |

Содержание сероводорода в очищенном газе по ГОСТ 5542-87 не более 0,02 г/м<sup>3</sup> (0,0016 % мас.).

### 3.29 ПНГ ЗАО «НПК «УНИКМАШ» 2011 г.

Производительность установки по сырью – 9200 м<sup>3</sup>/ч (13330 кг/ч).

Плотность газа при 20°C 1,15–1,35 кг/м<sup>3</sup>

0°C 1,2342–1,4489 кг/м<sup>3</sup>

Давление ПНГ – 0,1013 МПа.

Содержание сероводорода и углекислого газа:

| Наименование компонента | Содержание компонента, % мас. |
|-------------------------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> S        | 0,1187                        |
| CO <sub>2</sub>         | 0,7515                        |

Содержание сероводорода в очищенном газе не более 0,007 г/м<sup>3</sup> (0,0006 % мас.).

Содержание сероводорода в очищенном газе по ГОСТ 5542-87 должно быть не более 0,02 г/м<sup>3</sup> (0,0015 % мас.).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сера является ближайшим аналогом кислорода. Поэтому свойства некоторых органических соединений серы очень сходны со свойствами соединений кислорода того же строения. Так, меркаптаны – ближайшие аналоги спиртов, сульфиды – аналоги простых эфиров и т.д. Однако свойства кислородсодержащих и серосодержащих соединений имеют и существенные различия. Это связано с двумя главными причинами. Во-первых, атомы серы способны связываться друг с другом с образованием цепей, размеры которых могут колебаться от дисульфидов до полисульфидов. Во-вторых, атому серы гораздо более свойственно, чем атому кислорода, находиться в трехвалентном состоянии, и даже четырех и шестивалентном состояниях, являющихся совершенно устойчивыми. Этот факт связан с тем, что атом серы, в отличие от атома кислорода, обладает способностью использовать свои d-атомные орбиты, которые в основном состоянии являются вакантными. Поскольку сера – гораздо менее электроотрицательный элемент, чем кислород, то такие группы, как тиольная ( $-SH$ ) или меркаптановая ( $-SR$ ), проявляют гораздо более слабый  $-I$ -эффект по сравнению с аналогичной кислородсодержащей группой в том же молекулярном окружении. По сравнению с кислородом  $+M$ -эффект серы также является более слабым, поскольку атом серы имеет большой размер.

Важной характеристикой нефтей при их переработке является сероводородное число – количество  $H_2S + RSH$  в мг, выделяющееся при нагревании 100 г нефти в течение 1 часа при заданной температуре (250–380°C):

$$N_{H_2S} = (C_{H_2S} + C_{RSH}) \cdot 1000$$

Практика нефтепереработки показывает, что многие сероорганические соединения обладают значительно меньшей термостабильностью, чем углеводороды. Поэтому при нагревании в процессе переработки они претерпевают самые различные превращения. В результате часто оказывается, что сероорганические соединения, содержащиеся в продуктах прямойгонки, в зависимости

от условий ректификации, имеют различный по качеству и количеству состав, неадекватный составу сероорганических соединений в исходной нефти. Работами ряда авторов было показано, что порог термостабильности нефтей, определяемый по температуре начала выделения сероводорода или меркаптанов, связан не с содержанием общей серы в нефтях, а с групповым составом содержащихся в них сероорганических соединений. Нефти, имеющие низкий порог термостабильности, как правило, отличаются повышенным содержанием меркаптановой серы, содержат растворенный сероводород, а иногда и элементную серу. Нефти, в которых сероорганические соединения представлены преимущественно сульфидами, имеют высокий порог термостабильности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оболенцев Р.Д. и др.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Уфа: М.: Гостоптехиздат, 1958–1968 г. Т.1–9.
2. *Сигэру Оаэ.* Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. 512с.
3. *Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А.* Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979. 367 с.
4. *ГОСТ 6321-92.* Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке. М.: ИПК Издательство Стандартов, 1993. 10 с.
5. *Шаринов А.Х., Масагутов Р.Н., Сулейманова З.А., Файзрахманова И.С.* Окисление сульфидов нефти пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений // Нефтехимия. 1989. Т. 29, № 4. С. 551–554.
6. *Шаринов А.Х.* Новое в получении концентратов сульфоксидов и сульфонов из нефтяного сырья // Нефтехимия. 1991. Т. 31, № 3. С. 275–283.
7. *Шаринов А.Х.* Получение сероорганических соединений из природного углеводородного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 1. С. 3–10.
8. *Машкина А.В.* Катализ реакций органических соединений серы. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. С. 195–227.
9. *Соркин Я.Г.* Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М.: Химия, 1975. 295 с.
10. *Аксенов В.С., Камьянов В.Ф.* Состав и строение сернистых соединений нефтей // Нефтехимия. 1980. Т. 20, № 3. С. 323–345.
11. *Эйгенсон А.С.* // Сб. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 1966. С. 59.
12. *Розенберг А.Я.* Сб. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1966. С. 21.
13. *Хабибулин С.Х., Фрязинов В.В., Креймер М.А., Вольцов А.А.* Проблемы переработки меркаптансодержащего нефтяного сырья // ХТТМ. 1987. №11. С. 14–21.
14. *Шмаков В.С., Ляпина Н.К. и др.* Тиолы и дисульфиды газоконденсатов Прикаспийской впадины // Нефтехимия. 1988. Т. 28, № 1. С. 9–14.
15. *Шаринов А.Х.* Окислительное обессеривание меркаптансодержащего сырья // ХТТМ. 1998. № 4. С. 9–13.

*Учебное издание*

**Мазгаров Ахмет Мазгарович**  
**Корнетова Ольга Михайловна**

**СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Дизайн обложки

Подписано в печать \_\_\_\_\_

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нухина, 1/37  
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28